

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-189340

(43)Date of publication of application : 25.07.1990

(51)Int.Cl.

C08J 3/24

C08K 5/54

C08L 23/16

(21)Application number : 01-009379

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 17.01.1989

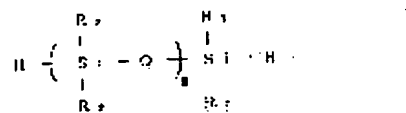
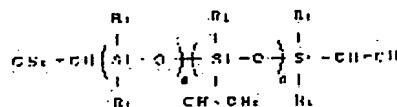
(72)Inventor : TANMACHI MASAMI

(54) PRODUCTION OF THERMOSETTING POLYMER BLEND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermosetting polymer blend having excellent heat resistance and mechanical properties by blending a component prepared by mixing EPDM with a vulcanizer with a specified component in the presence of a platinum compound and heating the blend.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. component prepared by mixing an ethylene/propylene/ diene terpolymer (EPDM) with a vulcanizer is blended with 2-60 pts.wt. component comprising two-component liquid silicon compounds capable of addition reaction of formula I and II in the presence of a platinum compound. By heating this blend, the respective components can be crosslinked to form an interpenetrated polymeric network structure. In this way, the purpose blend can be obtained. When the amount of the silicon compound is below 2 pts.wt., there is no effect of improving the heat resistance, and when it is above 60 pts.wt., the tearing strength is low; therefore such conditions are excluded. In the formulas, R1 is CH3, C2H5, C6H5 or the like; and R2 is H, CH3, C2H5, C6H5 or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平2-189340

⑬ Int. Cl.³C 08 J 3/24
C 08 K 5/54
C 08 L 23/16

識別記号

CEQ
KFP
LCQ

庁内整理番号

8115-4F
6770-4J
7107-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 熱硬化性重合体ブレンド物の製造方法

⑯ 特 願 平1-9379

⑰ 出 願 平1(1989)1月17日

⑱ 発 明 者 反 町 正 美 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内

⑲ 出 願 人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 不二雄

明 細 書

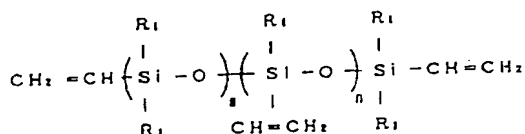
1. 発明の名称 熱硬化性重合体ブレンド物の製造方法

2. 特許請求の範囲

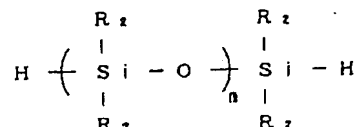
(1) エチレン・プロピレン・ジエンターポリマ

に加硫剤を含有せしめた成分100重量部に対し、白金化合物の存在下で付加反応可能な下記一般式〔I〕および〔II〕で表わされる2成分系液状含珪素化合物よりなる成分を重量で2～60重量部ブレンドし、これを加熱することによりそれぞれの成分に単独で架橋反応を生じさせ、両者相互に侵入した高分子網目構造を形成させる熱硬化性重合体ブレンド物の製造方法。

〔I〕



〔II〕

(R₁: CH₃, C₂H₅, C₆H₅, etc.)(R₂: H, CH₃, C₂H₅, C₆H₅, etc.)

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱性を有しかつ機械的特性において優れたエチレン・プロピレン系重合体ブレンド物の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

エチレン・プロピレン・ジエンターポリマ

(EPDM)は1955年に開発され、耐熱老化性、耐候性、耐オゾン性及び電気特性等に優れた材料として、車両用、建材用及び電線・ケーブル用材料などに用いられてきた。とくに、電線・ケ

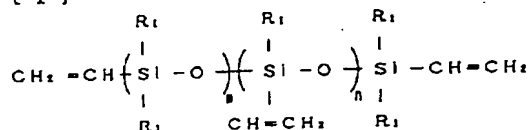
ーブル用としては当初使用されていたブチルゴムに浸水漏電特性に劣ることに起因したと考えられる破壊事故が多発して以来、ポストブチルゴム材料としてエチレン・プロピレンゴム(E P ゴム)が多く使用されるようになった。E P ゴムに通常の加硫を可能にする第三成分を少量加えてなるE P D Mは連続使用温度として90℃と一般に定義されている。しかし最近機器の過密配線による昇温あるいは周囲の使用温度が上昇する傾向にあることなどから、より高い耐熱性が求められるようになってきている。

〔発明が解決しようとする課題〕

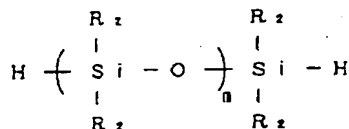
上記したより高い耐熱性の要求に対処するために、これまでに酸化防止剤の添加あるいは耐熱性ポリマ(例えばシリコンゴム)とのブレンドあるいは共重合などが検討されてはいる。

しかし、酸化防止剤による対策には自ら限度がある上、多量に添加した場合には架橋阻害を生じたり使用時に表面に析出するいわゆるブルーム現象がみられたりして好ましいものとはいえない。

〔I〕



〔II〕



上記エチレン・プロピレン・ジエンターポリマ(E P D M)におけるジエン成分としては、エチリデンノルブネン(ENB)、ジシクロペンタジエン(DCPD)、1,4ヘキサジエン(1,4HD)、メチレンノルブネン(MNB)等がある。加硫助剤は反応の促進あるいは反応の平滑性を得るために不可欠であり、目的に応じて併用すればよい。

また、シリコンゴム等をブレンドする方法も、単なるブレンドでは耐熱性向上には効果があるものの、機械的特性が大巾に低下するといった問題があり、必ずしも期待するような特性は得られていない。

本発明の目的は、上記したような従来技術の問題点を解消し、機械的特性など他の諸特性に悪影響を与えることなく耐熱性を有効に向上させ得る新規な熱硬化性重合体ブレンド物の製造方法を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、エチレン・プロピレン・ジエンターポリマに加硫剤を含有せしめた成分100重量部に対し、白金化合物の存在下で付加反応可能な下記的一般式〔I〕および〔II〕で表わされる2成分系含珪素化合物よりなる成分を総量で2~60重量部ブレンドし、これを加熱することによりそれぞれの成分に単独で架橋反応を生じさせ、両者相互に侵入した高分子網目構造を形成させるものである。

一般的には、E P D Mは常温で固体状のものが多くがプロセスによっては液状のものを使用しても差支えはない。

含珪素化合物は一般的には液状のものが多くが固体であっても差支えはない。但し、末端で反応するタイプのものでは分子量が大きくなると橋かけの数が極端に少なくなり、物性的にやや不十分になる場合があるので注意を要する。

含珪素化合物のブレンド量については、2重量部以下では耐熱性の改善効果がみられず、60重量部以上では引き裂き強度が劣化してくるため除外される。

上記の重合体ブレンド物には上記した加硫剤や加硫促進剤以外にも目的とする特性を得るために老化防止剤、操作油、滑剤、充てん剤、補強剤等を加えることができる。

〔作用〕

E P D Mに含珪素化合物を上記範囲においてブレンドし、単独架橋反応を生じさせれば、相互に侵入した高分子網目構造が形成され、それによっ

て引き裂き強度や引張特性が改善される一方、含窒素化合物本来の耐熱性向上効果を発揮する。

〔実施例〕

以下に、本発明について実施例を参照し説明する。

第1表の実施例および比較例にそれぞれ示す配合組成よりなる供試材料を約80℃に保持したブラベンダ（回転数約35 rpm）で約10分間混練後、6"ロールで約1mm厚のシート状とし、140℃に保持したプレスにより30分間加圧し1mm厚のシートに加硫成型した。

それぞれの評価方法はつぎの通りである。

耐熱性：180℃に保持したJISタイプの老化試験機を用い、経時的に何点か取り出し伸びと時間をプロットしたグラフを作り、このグラフから伸び50%に到達する時間をそれぞれ求めた。

引き裂き強さ：IECに準拠した方法でショッパ型引張試験機を用い

200mm/minの速度で測定した。

引張特性：20℃の恒温室で1日放置後、デンベル3号で打ち抜きショッパ型引張試験機を用いて

500mm/minの速度で測定した。

第1表に評価結果を示す。

耐熱性については、従来のEPゴムが60h後の寿命であるのに対し実施例に示したNo.1~4の試料はいずれも大巾に向上していることがわかる。また他の引き裂き強さや引張強さも相互侵入高分子網目構造をとっているためにブレンドしないEPゴムの有している特性を保持している。

第 1 表

| 例 | | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | | |
|-----|-------------------------------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|
| 項 目 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 組 成 | EPDM 1) | 100 | 100 | - | - | 100 | - | - | 100 |
| | " 2) | - | - | 100 | 100 | - | 100 | 100 | - |
| | 窒素化合物 [I] 3) | 10 | 20 | 5 | 15 | - | - | 40 | - |
| | " [II] 4) | 10 | 20 | 5 | 15 | - | - | 40 | - |
| | シリコンゴム | - | - | - | - | - | - | - | 30 |
| | 亜鉛華 3号 | 5 | | | | | | | |
| | ステアリン酸 | 1 | | | | | | | |
| | イルガノックス1010 | 1 | | | | | | | |
| | ミストロンペーパダルク | 80 | | | | | | | |
| | パラフィン系オイル | 5 | | | | | | | |
| | イ オ ウ | 1 | | | | | | | - |
| | 促進剤 CZ | 0.5 | | | | | | | - |
| | " TT | 1 | | | | | | | - |
| | D C P | - | - | - | - | - | - | - | 2 |
| | FEFカーボンブラック | 2 | | | | | | | |
| 評 価 | 耐熱性 寿命時間 (h) | 86 | 98 | 84 | 96 | 62 | 66 | 118 | 70 |
| | 引き裂き強さ (kg/mm ²) | 0.76 | 0.74 | 0.81 | 0.76 | 0.85 | 0.86 | 0.28 | 0.64 |
| | 引張特性 TS (kg/mm ²) | 0.92 | 0.88 | 0.95 | 0.87 | 0.96 | 0.93 | 0.99 | 0.31 |
| | TE (%) | 560 | 510 | 540 | 490 | 580 | 570 | 600 | 340 |

1) EP21 (日本合成ゴム)

2) EP51 (日本合成ゴム)

3), 4) R₁, R₂ = CH₃

粘度 [I]: 3100ポイズ, 100℃, [II]: 2400ポイズ, 100℃

一方、比較例を見ると、EPゴム単独のNo.1、2は耐熱性の寿命時間は60h台であり低い、No.3は珪素化合物が多量にブレンドされているために優れた耐熱性を有しているが、引き裂き強さは極端に低下してEPゴム単独の約30%となっており、珪素化合物の有している本来の性質が衰われていると考えられる。No.4は非架橋のシリコーンゴムを単にブレンドしたものであり特に引張特性の低下が目立つ。これはシリコーンゴムの分散性に起因するものと思われる。他の特性についてはEPゴムと同等である。

〔発明の効果〕

以上の通り、本発明に係るブレンド物によれば、引張強さや引き裂き強度などの機械的特性を低下させることなく耐熱性を大巾に向上させ得るものであり、高温になりがちな分野で使用される電気絶縁材料等に適用して工業上非常に有用なものである。

代理人 弁理士 佐 藤 不二雄